喹啉季铵盐酸化缓蚀剂对超级13Cr不锈钢电化学行为的影响

雷晓维[1,2] 张娟涛[2] 白真权[2] 冯耀荣[2] 张建勋[1]

1. 西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室 西安 710049;
2. 中国石油集团石油管工程技术研究院 西安 710077

摘要: 研究了喹啉季铵盐对超级13Cr不锈钢在1 mol/L盐酸溶液中电化学行为的影响,并分析了温度、卤族阴离子类型和浓度对于喹啉季铵盐缓蚀效率的影响及机理。研究表明,喹啉季铵盐属于抑制阳极反应为主的混合型缓蚀剂,温度的升高会促进喹啉季铵盐的脱附过程,使其保护作用降低。卤族阴离子协同作用效果的顺序为:$I^->Br^->Cl^-$。随着I^-浓度的升高,其协同作用效果提高。加入0.005 mol/L以上浓度的KI,喹啉季铵盐的缓蚀率可达99%以上。

关键词: 缓蚀剂 喹啉季铵盐 超级13Cr 腐蚀 电化学

中图分类号: TG174.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2015)04-0358-05

Inhibition Effect of Quinoline Quaternary Ammonium Salt on Electrochemical Behavior of Super 13Cr Stainless Steel in Acid Medium

LEI Xiaowei[1,2], ZHANG Juantao[2], BAI Zhenquan[2], FENG Yaorong[2], ZHANG Jianxun[1]

1. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;
2. Tubular Goods Research Institute of CNPC, Xi'an 710077, China

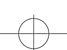
Abstract: The electrochemical corrosion behavior of super 13Cr stainless steel in 1 mol/L HCl aqueous solution with quinoline quaternary ammonium salt was studied. The influence of temperature, anions type and concentration of halides on the inhibition efficiency were also investigated. The results showed that the inhibitor was a mixed type inhibitor which mainly suppressed the anodic reaction. The desorption of inhibitor could be facilitated with the increasing of temperature; correspondingly its inhibition efficiency was lowered. The synergistic effect of inhibitors with different halides showed a ranking as follows: $I^->Br^->Cl^-$. The synergistic effect of inhibitor with I^- could be enhanced with the increase of the I^- concentration. The inhibition efficiency of quinoline quaternary ammonium salt exceeded 99%, when the concentration of KI was higher than 0.005 mol/L.

Key words: inhibitor, quinoline quaternary ammonium salt, super 13Cr, corrosion, electrochemistry

1 前言

酸化压裂是提高油气井采收率的重要途径。由于酸液常采用高浓度的盐酸、氢氟酸和醋酸配方,对油管的腐蚀不可避免,为了降低腐蚀速率,加入缓蚀剂是必要的手段[1,2]。因此,国产新型酸化缓蚀剂的研究和开发,近几年得到腐蚀研究者的广泛关注,其中,喹啉季铵盐类缓蚀剂被认为具有广阔的应用前景[3,4]。

定稿日期: 2014-09-09
作者简介: 雷晓维,男,1987年,博士生
通讯作者: 张娟涛,E-mail: zhangjuantao@cnpc.com.cn,研究方向为复杂工况气井油田套管柱失效控制与完整性技术
DOI: 10.11903/1002.6495.2014.263



为了减少苛刻工况油气井的管柱腐蚀问题，我国油田大量使用了超级13Cr马氏体不锈钢油管，然而酸化引起超级13Cr油管腐蚀的问题依然普遍存在[5]。为此，本文研究了喹啉季铵盐对于超级13Cr不锈钢在1 mol/L盐酸溶液中电化学行为的影响，并研究了温度、卤族阴离子类型和浓度对于喹啉季铵盐缓蚀效率的影响及其机理。

2 实验方法

喹啉季铵盐通过喹啉与氯化苄的季铵化反应制备，所得到的喹啉季铵盐的分子式如图1所示。

实验所使用的超级13Cr不锈钢的化学成分 (质量分数，%) 为：C 0.027，Si 0.18，Mn 0.47，P 0.022，S 0.004，Cr 12.87，Ni 5.32，Mo 2.20，Fe余量。试样为Φ 15 mm×5 mm的小圆片，用Cu导线连接，非工作面采用环氧树脂密封。实验前将试样表面打磨至1500#，蒸馏水冲洗后丙酮除油，再用蒸馏水冲洗后吹干待用。

电化学测试在CS370电化学工作站上进行。实验溶液为1 mol/L的HCl水溶液，实验温度为25，45和65 ℃。实验前先将工作电极于−1 V(*vs* OCP) 下极化5 min，以除去试样制备过程中表面形成的氧化膜。试样在溶液中稳定30 min后进行电化学阻抗谱及极化曲线测试。阻抗谱的测试频率为10^{-2}~10^{5} Hz，由高频向低频扫描，阻抗测量信号幅值为5 mV正弦波。极化曲线测试的电位范围为−0.3~0.4 V(*vs* OCP)，扫描速率为1 mV/s。分别采用ZView和CView软件对阻抗谱和极化曲线进行拟合，阻抗谱的拟合结果针对高频容抗弧。

3 结果与讨论

3.1 缓蚀剂浓度的影响

缓蚀剂加入量 (0.1%、0.3%、0.6%) 对于超级13Cr在1 mol/L HCl水溶液中极化曲线的影响如图2所示，由极化曲线拟合得到的结果见表1。其中E_{corr}为自腐蚀电位，b_c为阴极Tafel斜率，b_a为阳极Tafel斜率，I_{corr}为自腐蚀电流密度。缓蚀率IE计算见式1。

图1 喹啉季铵盐的分子式

Fig.1 Molecular formula of quinoline quaternary ammonium salt

$$IE=\left(1-\frac{I'_{corr}}{I_{corr}}\right)\times 100\% \quad (1)$$

其中，I_{corr}为空白试样的腐蚀电流密度，I'_{corr}为加入缓蚀剂后的腐蚀电流密度。缓蚀剂加入后，自腐蚀电流显著降低，3种浓度的缓蚀率均在97%左右。材料的自腐蚀电位略有升高，金属基体的腐蚀倾向降低。随着缓蚀剂浓度的增加，自腐蚀电位和缓蚀率均有提高，但提高程度不明显。根据曹楚南理论[6]，缓蚀剂引起自腐蚀电位升高、阴极和阳极电流均降低的特点，说明此类缓蚀剂属于抑制阳极为主的混合型缓蚀剂。阴极电流的明显降低说明喹啉季铵盐对于阴极析氢反应具有良好的抑制作用。

不同缓蚀剂浓度得到的电化学阻抗谱见图3，拟合得到的参数见表2。其中，R_s为溶液电阻，R_{ct}为电荷转移电阻，C_{dl}为双电层电容。缓蚀率IE根据式2计算得到。

$$IE=\left(1-\frac{R_{ct}}{R'_{ct}}\right)\times 100\% \quad (2)$$

可以看出，阻抗谱有两个时间常数，高频部分是由电荷转移电阻R_{ct}和电极界面电容组成的阻容弛豫过程的容抗弧。随着缓蚀剂浓度的增大，电荷转移电阻R_{ct}显著升高，即缓蚀剂对传质过程产生了强

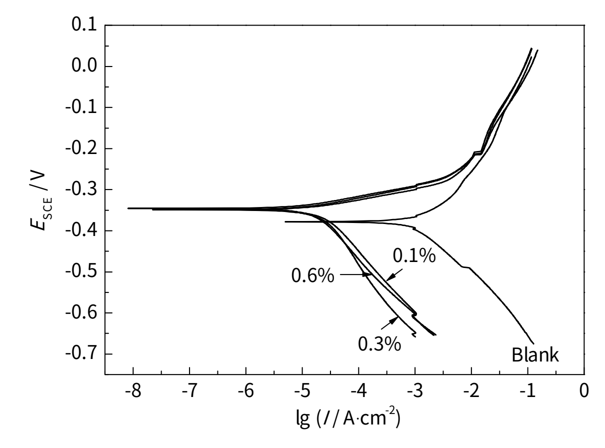


图2 缓蚀剂浓度对超级13Cr极化曲线的影响

Fig.2 Polarization curves of super 13Cr in solution with different concentrations of inhibitor

表1 不同缓蚀剂浓度极化曲线拟合结果

Table 1 Fitting results of polarization curves with different concentrations of inhibitor

Concentration	E_{corr} mV	b_c mV·dec^{-1}	b_a mV·dec^{-1}	I_{corr} μA·cm^{-2}	IE %
Blank	−376	−101	64	677	---
0.1%	−347	−153	30	21	96.9
0.3%	−343	−207	31	17	97.4
0.6%	−339	−158	27	15	97.8

烈的阻碍作用，因而具有很高的缓蚀率。缓蚀率的结果与极化曲线拟合的结果十分接近。另一时间常数为低频部分的感抗弧，空白试样出现感抗弧，是由于酸液中的阴离子吸附在Fe表面形成吸附络合物，此络合物在金属表面的吸附—脱附过程引起。而加入缓蚀剂试样出现的感抗弧，是由于缓蚀剂分子在金属电极表面的吸附—脱附过程引起的。

3.2 温度的影响

图4是加入0.1%喹啉季铵盐后，温度对超级13Cr不锈钢在1 mol/L HCl水溶液中的极化曲线的影响，拟合结果见表3。随着温度的升高，腐蚀电流密度 I_{corr} 以一个数量级的幅度增大，腐蚀速率迅速升高。其中，阴极腐蚀电流密度增大幅度更为明显。由图2的分析可知，该缓蚀剂对于阴极析氢反应具有良好的抑制作用，所以，阴极反应速率的迅速增大说明了温度升高引起喹啉季铵盐的脱附，对基体的保护作用降低。

图5是加入0.1%喹啉季铵盐后，不同温度下的电化学阻抗谱，拟合结果见表4。可见，EIS图存在两个时间常数，即高频区的容抗弧和低频区的感抗弧。随着温度的升高，容抗弧半径减小，电荷转移电阻 R_{ct} 显著降低，腐蚀速率升高，缓蚀剂对基体金属的保护性降低。反映缓蚀剂分子吸附—脱附过程的感抗弧半径占容抗弧半径的比例随温度升高而升高，说明温度升高后，缓蚀剂脱附增多，对基体的覆

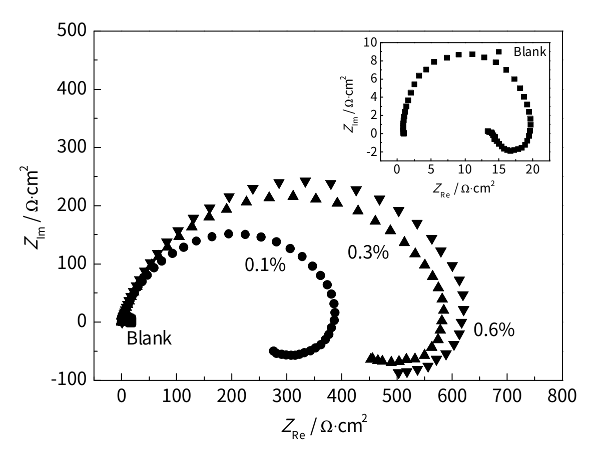


图3 缓蚀剂浓度对超级13Cr不锈钢阻抗谱的影响

Fig.3 EIS curves of super 13Cr stainless steel in solution with different concentrations of inhibitor

表2 不同缓蚀剂浓度阻抗谱拟合结果

Table 2 Fitting results of EIS curves with different concentrations of inhibitor

Concentration	R_s Ω•cm²	R_{ct} Ω•cm²	C_{dl} μF•cm⁻²	IE %
Blank	0.876	18.5	1576	---
0.1%	0.760	402.3	439	95.4
0.3%	0.497	574.0	250	96.8
0.6%	0.896	651.9	322	97.2

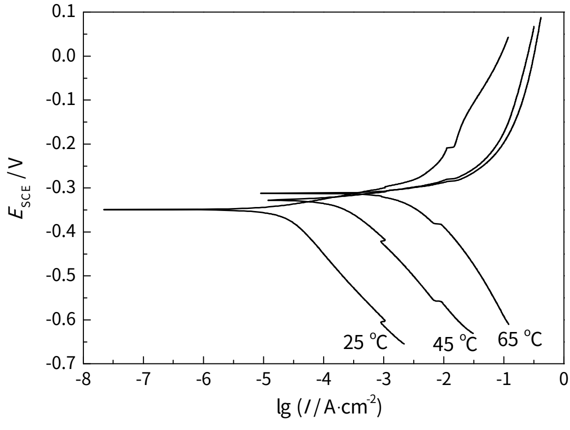


图4 温度对超级13Cr不锈钢极化曲线的影响 (0.1%缓蚀剂)

Fig.4 Polarization curves of super 13Cr stainless steel in different temperatures with 0.1% inhibitor

表3 不同温度极化曲线拟合结果 (0.1%缓蚀剂)

Table 3 Fitting results of polarization curves in different temperatures with 0.1% inhibitor

Temperature ℃	E_{corr} mV	b_c mV•dec⁻¹	b_a mV•dec⁻¹	I_{corr} μA•cm⁻²
25	−347	−153	30	21
45	−325	−116	21	168
65	−309	−94	25	1292

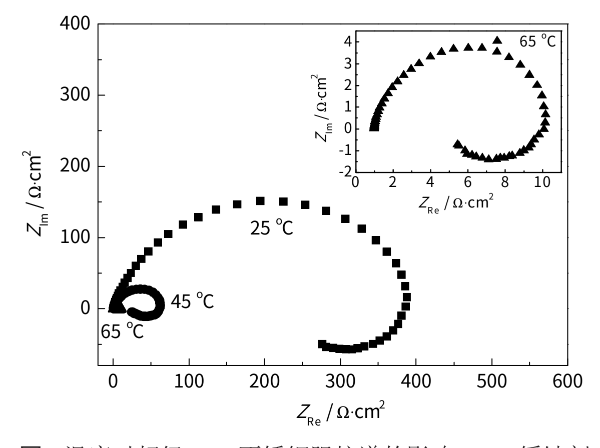


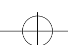
图5 温度对超级13Cr不锈钢阻抗谱的影响 (0.1%缓蚀剂)

Fig.5 EIS curves of super 13Cr stainless steel in different temperatures with 0.1% inhibitor

表4 不同温度阻抗谱拟合结果 (0.1%缓蚀剂)

Table 4 Fitting results of EIS curves in different temperatures with 0.1% inhibitor

Temperature / ℃	R_s / Ω•cm²	R_{ct} / Ω•cm²	C_{dl} / μF•cm⁻²
25	0.760	402.3	439
45	0.764	68.9	1257
65	0.947	9.6	4558



盖率减少,保护作用降低。

3.3 卤族阴离子的协同作用

有研究发现,溶液中的卤族阴离子Cl^-、Br^-、I^-能够优先吸附在金属表面,促进缓蚀剂分子与其吸附,从而增大缓蚀剂的吸附覆盖面积,提高缓蚀率,这种作用被称为卤族阴离子的协同作用[7-10]。本节研究了25 ℃下1 mol/L HCl水溶液中,加入0.1 mol/L KCl,KBr和KI对于0.1%喹啉季铵盐缓蚀剂缓蚀效果的影响。

图6是仅有缓蚀剂、缓蚀剂+0.1 M KCl/KBr/KI 4种条件的极化曲线对比,表5是极化曲线的拟合结果。可以看出,卤族离子加入后,腐蚀电位升高、腐蚀电流减小,其中KI的协同作用最好,特别是对于抑制阳极反应具有明显效果,缓蚀率提高至99.5%。KCl和KBr的协同效果较小。

图7和表6是加入卤族阴离子后的电化学阻抗谱及其拟合结果。其规律与极化曲线的完全一致,KI的协同作用最好,KCl和KBr的加入只能小幅提高缓蚀剂的缓蚀效果。总体来看,卤族阴离子协同效果的顺序是$I^->Br^->Cl^-$,这与Khamis等[7]的研究

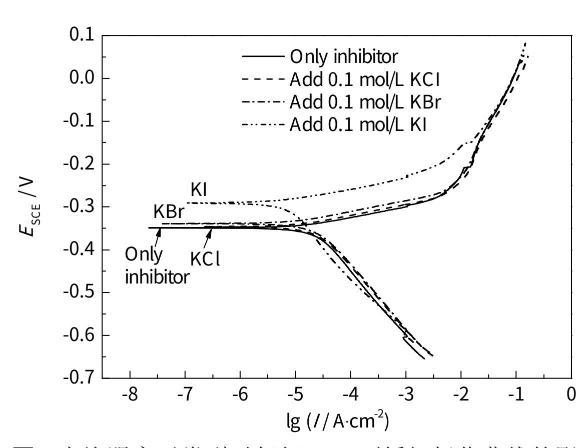


图6 卤族阴离子类型对超级13Cr不锈钢极化曲线的影响 (0.1%缓蚀剂)

Fig.6 Polarization curves of super 13Cr stainless steel in solution with different types of halogen anions and 0.1% inhibitor

表5 不同卤族阴离子类型极化曲线拟合结果 (0.1%缓蚀剂)

Table 5 Fitting results of polarization curves with different types of halogen anions and 0.1% inhibitor

Type	E_{corr} mV	b_c mV·dec^{-1}	b_a mV·dec^{-1}	I_{corr} μA·m^{-2}	IE %
Inhibitor	−347	−153	30	21	96.9
With KCl	−338	−148	26	21	96.9
With KBr	−336	−78	26	11	98.4
With KI	−271	−96	22	3.6	99.5

结果一致。

3.4 KI浓度的影响

图8和表7是25 ℃,KI的浓度对于0.1%喹啉季铵盐在1 mol/L HCl水溶液中的极化曲线和拟合结果。可见,加入KI后,喹啉季铵盐的缓蚀率均在99%以上。0.005 mol/L KI的加入就可以有效地提

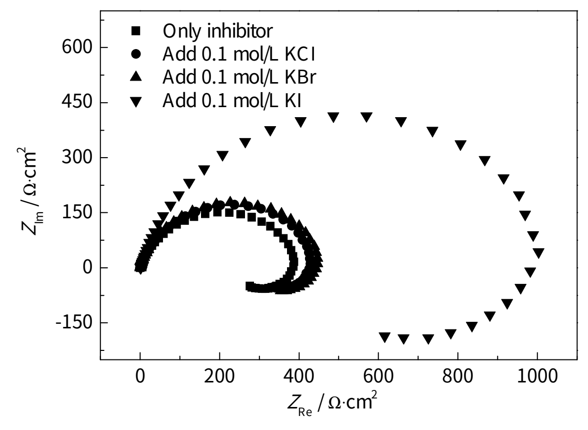


图7 卤族阴离子类型对超级13Cr不锈钢阻抗谱的影响 (0.1%缓蚀剂)

Fig.7 EIS curves of super 13Cr stainless steel in solution with different types of halogen anions and 0.1% inhibitor

表6 不同卤族阴离子类型阻抗谱拟合结果 (0.1%缓蚀剂)

Table 6 Fitting results of EIS curves with different types of halogen anions and 0.1% inhibitor

Type	R_s / Ω·cm^2	R_{ct} / Ω·cm^2	C_{dl} / μF·cm^{-2}	IE / %
Inhibitor	0.760	402.3	439	95.4
with KCl	0.652	435.4	323	95.8
with KBr	0.820	448	269	95.9
with KI	1.042	1118	434	98.3

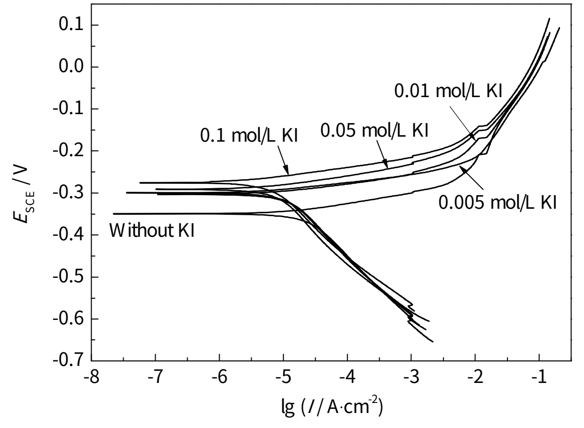


图8 KI浓度对超级13Cr不锈钢极化曲线的影响 (0.1%缓蚀剂)

Fig.8 Polarization curves of super 13Cr stainless steel in solution with different concentration of KI and 0.1% inhibitor

表7 不同KI浓度极化曲线拟合结果 (0.1%缓蚀剂)

Table 7 Fitting results of polarization curves with different concentration of KI and 0.1% inhibitor

Concentration mol/L	E_{corr} mV	b_c mV·dec^{-1}	b_a mV·dec^{-1}	I_{corr} μA·cm^{-2}	IE %
0	−347	−153	30	21	96.9
0.005	−300	−94	21	7.0	99.0
0.01	−302	−81	20	6.4	99.1
0.05	−290	−84	23	4.3	99.4
0.1	−271	−96	22	3.6	99.5

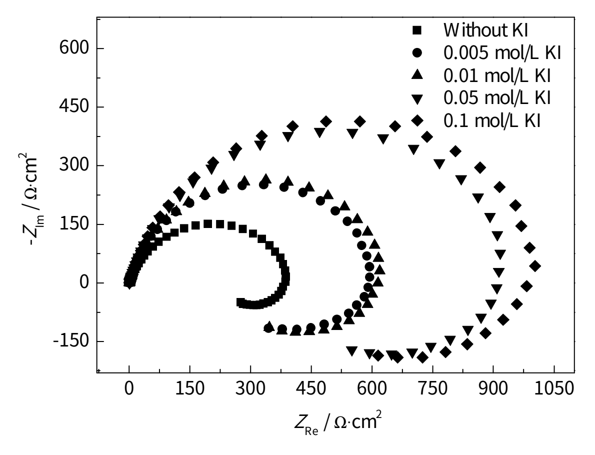


图9 KI浓度对超级13Cr不锈钢阻抗谱的影响 (0.1%缓蚀剂)

Fig.9 EIS curves of super 13Cr stainless steel in solution with different concentration of KI and 0.1% inhibitor

表8 不同KI浓度阻抗谱拟合结果 (0.1%缓蚀剂)

Table 8 Fitting results of EIS curves with different concentration of KI and 0.1% inhibitor

Concentration mol/L	R_s Ω·cm^2	R_{ct} Ω·cm^2	C_{dl} μF·cm^{-2}	IE %
0	0.760	402.3	439	95.4
0.005	0.589	593	200	96.9
0.01	0.810	658	352	97.2
0.05	0.730	978	322	98.1
0.1	1.042	1118	434	98.3

高喹啉季铵盐的缓蚀效果，继续增加KI的浓度，提高的幅度不大。

此外，KI的加入使得腐蚀电位明显提高，根据曹楚南理论，这种情形说明KI除了促进喹啉季铵盐缓蚀剂分子的吸附外，还使得阳极反应的能垒升高，反应进行的阻力增大。因此，对于整个电化学动力学过程而言，阳极反应受到抑制，整体的腐蚀电流密度降低，腐蚀速率减小。这也解释了极化曲线阳极段电流明显降低的原因。

图9是KI浓度对于电化学阻抗谱的影响，拟合结果见表8。随着KI浓度的升高，容抗弧半径增大，喹啉季铵盐的缓蚀率升高。KI浓度由0.005 mol/L增大至0.01 mol/L后，容抗弧半径小幅增大。KI浓度由0.05 mol/L增大至0.1 mol/L时，缓蚀率升高的幅度减缓。这是因为，I^-加入后会优先吸附在金属表面，形成定向偶极子，在静电力的作用下，喹啉季铵盐中的吸附性基团如N^+会与偶极子吸引，吸附在金属表面[8]。0.05 mol/L的KI已使得绝大部分的金属表面被上述的基团吸附，继续增大I^-的浓度，只能起到填补吸附缺欠区域的效果，因此对于覆盖率的提高效果变得不明显。

4 结论

(1) 喹啉季铵盐属于抑制阳极反应为主的混合型缓蚀剂。温度的升高会促进喹啉季铵盐的脱附过程，使其保护作用降低。

(2) 卤族阴离子对喹啉季铵盐协同作用效果的顺序为I^->Br^->Cl^-。随着I^-浓度的升高，其协同作用效果提高。加入0.005 mol/L以上浓度的KI，喹啉季铵盐的缓蚀率可达99%以上。

参考文献

[1] 邱海燕, 李建波. 酸化缓蚀剂的发展现状及展望 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2005, 17(4): 255

[2] Zhang J T, Bai Z Q, Zhao J, et al. Synthesis and evaluation of N-carbonyl piperazine as hydrochloric acid corrosion inhibitor for high protective 13Cr steel in oil field [J]. Petrol. Sci. Technol., 2012, 30 (17): 1851

[3] 李小龙, 张军平, 尹成先等. Cu^+对喹啉季铵盐缓蚀性能的影响 [J]. 腐蚀与防护, 2013, 34(10): 886

[4] 王红艳, 卢永斌, 白方林等. 一种新型Mannich碱酸化缓蚀剂的合成及性能评价 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2013, 25(12): 133

[5] Zhu S D, Wei J F, Cai R, et al. Corrosion failure analysis of high strength grade super 13Cr-110 tubing string [J]. Eng. Fail. Anal., 2011, 18: 2222

[6] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论 [M]. 北京: 科学出版社, 2002

[7] Khamis A, Saleh M M, Awad M I. Synergistic inhibitor effect of cetylpyridinium chloride and other halides on the corrosion of mild steel in 0.5 M H_2SO_4 [J]. Corros. Sci., 2013, 66: 343

[8] Quartarone G, Ronchin L, Vavasori A, et al. Inhibitive action of gramine towards corrosion of mild steel in deaerated 1.0 M hydrochloric acid solutions [J]. Corros. Sci., 2012, 64: 82

[9] Caliskan N, Bilgic S. Effect of iodide ions on the synergistic inhibition of the corrosion of manganese-14 steel in acidic media [J]. Appl. Surf. Sci., 2000, 153: 128

[10] Prabhu R A, Venkatesha T V, Shanbhag A V, et al. Quinol-2-thione compounds as corrosion inhibitors for mild steel in acid solution [J]. Mater. Chem. Phys., 2008, 108: 283

